

ZnO ince filmlerin optik ve yapısal özelliklerine ısıt işlem sıcaklığının etkisi

İdris SORAR*, Fatma Z. TEPEHAN

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Çinko oksit (ZnO) yasak band aralığı yaklaşık 3.3 eV olan ve elektromanyetik spektrumun geniş bir aralığında yüksek geçirgenliğe sahip yarıiletken bir malzemedir. Çinko oksit ucuzluğu, sağlığa zararlı olmaması ve diğer şeffaf iletken malzemelere alternatif olma potansiyelinden dolayı son yıllarda yaygın olarak çalışılmaktadır. Bu çalışmada sol-jel döndürerek kaplama metodu ile Corning 2947 taşıyıcılar üzerine çinko oksit ince filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlere 100, 250, 350 ve 550°C'de ısıt işlem uygulanmıştır. Farklı ısıt işlem sıcaklıklarının çinko oksit ince filmlerin optik ve yapısal özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Optik parametreler NKD spektrofotometresinden elde edilmiştir. Filmlerin kristal yapısı ve yüzey morfolojisi sırasıyla X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction, XRD) ve Atomik Kuvvet Mikroskopu (Atomic Force Microscopy, AFM) ile analiz edilmiştir. Farklı ısıt işlem uygulanan filmlerin tamamının görünür bölgede oldukça yüksek geçirgenliğe sahip oldukları görülmüştür. 300–400 nm dalgaboyu aralığında ise ısıt işlem sıcaklığının etkisi daha belirgin ortaya çıkmıştır. XRD sonuçlarına göre 100, 250 ve 350°C ısıt işlem sıcaklığına tabi tutulan filmlerin amorf yapıda oldukları; 550°C'de ısıt işlem uygulanan filmin ise kristal yapıda olduğu görülmüştür. AFM resimlerinden elde edilen sonuçlara göre ısıt işlem sıcaklığının artmasıyla filmlerin yüzey morfolojilerinin de önemli ölçüde değiştiği görülmüştür. Hazırlanan ZnO filmlerin tamamı uygulanan bütün ısıt işlem sıcaklıklarında 7.5 nm ve altındaki Rms değerleriyle oldukça pürüzsüz yüzeylere sahiptir. En düşük pürüzlülüğe sahip film 350°C'de elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çinko oksit, sol-jel, optik özellikler, yapısal özellikler.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: İdris SORAR. sorar@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 72 26.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Katkılı ve katkısız çinko oksit (ZnO) ince filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 05.12.2008 tarihinde dergiye ulaşmış, 14.01.2009 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

The effect of annealing temperature on optical and structural properties of ZnO thin films

Extended abstract

Zinc oxide (ZnO) is an n-type semiconducting material with a ~ 3.3 eV band gap and high transparency over a wide range of the electromagnetic spectrum. Zinc oxide has been studied widely due to its inexpensiveness, non-toxicity and since it is a potential alternative to other transparent conducting materials.

ZnO thin films are important due to their potential for applications such as gas sensors, solar cells, optoelectronic devices, transparent conducting electrodes and optical waveguides.

ZnO thin films have been prepared by various methods such as chemical vapor deposition, pulsed laser deposition, sputtering, r.f. magnetron sputtering, spray pyrolysis and the sol-gel process. Among them, the sol-gel method is preferred since it has the advantages of easy control of the film composition and easy fabrication of large-area films with low cost.

There are many factors that affect the optical and microstructural properties of sol-gel-made films. Among them are the chemical composition and concentration of the solution, the coating parameters, the thickness of the film, the preheating temperature and time between each layer deposition, and the final annealing temperature.

In this study, transparent ZnO thin films were prepared on Corning 2947 substrates by the sol-gel spin coating method. ZnO films were annealed at 100, 250, 350 and 550°C for 1 hour. The effects of annealing temperature on microstructure and optical properties were investigated.

The coating solution was prepared by dissolving zinc acetate dihydrate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 98%, Aldrich) in 2-propanol (99.5%, Aldrich) and stirring by a magnetic stirrer at 60°C for 10 min. Diethanolamine (DEA, 99%, Aldrich) was added drop by drop to the solution during stirring. Then, distilled water was slowly added to the solution and stirred 10 min more. Finally, a clear and homogeneous solution was obtained. (DEA:ZnAc=1:1 [mol ratio] and H_2O :ZnAc=2:1 [mol ratio]).

An amount of ZnO solution was dropped onto Corning 2947 glass substrates on the spin coater, which were rotated at 3000 rpm for 30 s. The films were dried at 100°C for 2 min to evaporate the solvent and remove organic residuals. The coating procedure was repeated six times to reach the desired thickness. Finally, the films were heat treated at 100, 250, 350 and 550°C for 1 hour. All coatings were made at room temperature ($\sim 21^\circ\text{C}$) and $\sim 55\%$ relative humidity.

Optical transmittance and reflectance of the ZnO films were measured in the spectral range of 300–1000 nm using an NKD 7000 (Aquila, UK) spectrophotometer. Measurements were made with a beam incidence angle of 30° using s-polarized light. AFM images of the films were obtained using a SPM-9500J3 (Shimadzu, Japan) scanning probe microscope in contact mode. The crystalline structures of the films were analyzed by an X-ray diffractometer (Philips PW3710, CuK_α radiation).

All the ZnO thin films were highly transparent with a transmittance of $\sim 85\%$ in the visible range. The ZnO thin films annealed at 100, 250, 350 and 550°C had transmittance values of 88.4%, 86%, 87.1%, 86.7% and reflectance values of 10.5%, 13.8%, 12.7%, 13.2% at the wavelength of 550 nm, respectively. The effect of the annealing temperature was significant between the wavelength range of 300–400 nm. The peaks in this range for films annealed at 350 and 550°C are a property of semiconducting materials due to excitonic absorption. ZnO has a high excitonic binding energy (60 meV) which causes exciton-related emission in the ultraviolet region.

The XRD diffraction peaks belonging to the (100), (002), (101), (102) (110), (103) and (112) planes were seen only in ZnO films annealed at 550°C for 1 hour. The film annealed at 550°C was crystalline with hexagonal wurtzite structure. However, there were no peaks for the other films annealed at 100, 250 and 350°C for 1 hour. ZnO thin films had smooth surfaces with RMS values of 7.5, 1.2, 0.5 and 3.3 nm for annealing temperatures of 100, 250, 350 and 550°C, respectively.

This study showed that annealing temperature has a considerable effect on the optical and structural properties of ZnO thin films.

Keywords: Zinc oxide, sol-gel, optical properties, structural properties.

Giriş

Çinko oksit (ZnO) görünür bölgede optik geçirgenliği yüksek geniş band aralıklı (3.3 eV) yarıiletken bir malzemedir (Lee vd., 2003).

ZnO ince filmler gaz sensörleri (Trinchi vd., 2003), güneş pilleri (Silva vd., 2004), optoelektronik cihazlar (Ghosh vd., 2005), şeffaf iletkenler (Minami vd., 1985) ve optik dalga kılavuzları (Hu vd., 1996) gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır.

Çinko oksit film hazırlamada kullanılan birçok metod vardır (Bole vd., 2008). Bunlar arasında sol-jel metodu, geniş yüzeylere az bir maliyetle uygulanabilmesi ve filmin mikroyapısının kolayca kontrol edilebilmesi sebebiyle tercih edilmektedir.

Sol-jel ile hazırlanan filmlerin mikroyapısını ve optik özelliklerini etkileyen birçok parametre vardır. Bunlardan bazıları şunlardır: sol'un kimyasal kompozisyonu ve konsantrasyonu, kaplama parametreleri, filmin kalınlığı, kaplama yapılan her kat arasında uygulanan kurutma sıcaklığı ve kurutma süresi ve son ısıtma sıcaklığı (Musat vd., 2006).

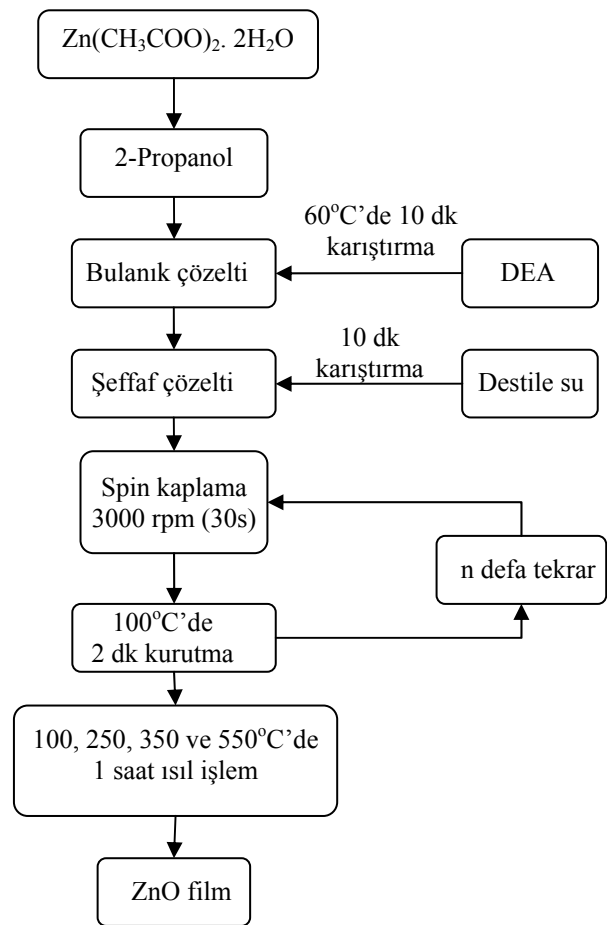
Bu çalışmada 100, 250, 350 ve 550°C'de 1 saat ısıtma uygulanmış ZnO filmlerin optik ve yapısal özelliklerine ısıtma sıcaklığının etkisi incelenmiştir.

Materyal ve yöntem

Çözelti hazırlamak için ilk önce çinko asetat dihidrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 2-propanol içinde azar azar manyetik karıştırıcıyla karıştırılarak çözülmüştür. Elde edilen bulanık çözeltiye yavaş yavaş Diethanolamine (DEA) eklenerek çözeltinin şeffaflaşması ve daha stabil hale gelmesi sağlanmıştır. Çözelti 60°C'ye kadar ısıtılıp bu sıcaklıkta 10 dk karıştırılarak çinko asetat dihidrat (ZnAc) tamamen çözülmüştür. Ayrıca çökelmeyi önlemek için destile su 10 dk süresince karıştırılarak azar azar eklenmiştir. Elde edilen çözelti 10 dk daha karıştırılarak kaplama yapılacak sol elde edilmiştir. Kullanılan malzemelerin mol oranları $\text{DEA}:\text{ZnAc}=1:1$ ve $\text{H}_2\text{O}:\text{ZnAc}=2:1$ 'dir. Hazırlanan sol'un molaritesi 0.4 M'dir. Sol'un hazırlan-

masını ve filmin kaplanmasını gösteren akış diyagramı Şekil 1'de gösterilmiştir.

Filmler elde edilen sol'den önceden temizlenen taşıyıcıların üzerine 3000 rpm kaplama hızında 30 s'de döndürerek kaplama yöntemi ile oluşturulmuştur ve 100°C'de 2 dk kurutulmuştur. Filmler 6 kat hazırlanmıştır ve kurutma işlemi her kat arasında tekrar edilmiştir. Hazırlanan bu filmlere 100, 250, 350 ve 550°C'de 1 saat (1h) ısıtma işlemi uygulanarak şeffaf ve homojen filmler elde edilmiştir. Kaplamalar ~ %55 nem ve ~21°C sıcaklığa sahip ortamda gerçekleştirilmiştir.



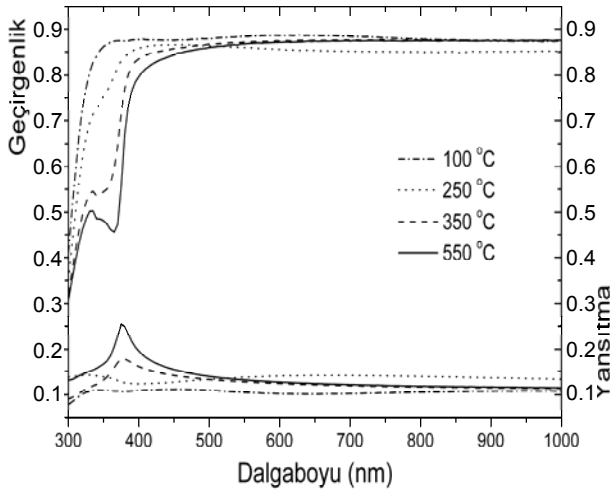
Şekil 1. ZnO ince filmlerin hazırlanma aşamaları

Optik ölçümler için Aquila marka NKD-7000V model spektrofotometre kullanılmıştır. Ölçümler 30° geliş açısıyla ve s-polarizasyonda 300–1000 nm dalgaboyu aralığında 5 nm hassasiyetle alınmıştır. Hazırlanan filmlerin yapısı Philips PW3710 model XRD kullanılarak yapılmıştır.

Ölçümlerde CuK_α ışını kullanılmıştır. Filmlerin yüzey morfolojisi hakkında bilgi almak için Shimadzu SPM-9500J3 model AFM cihazı kullanılmıştır. AFM resimlerini almak için n-tipi sili-kondan yapılmış uç ile 'contact mod' da çalışılmıştır.

Deneysel çalışma sonuçları

100, 250, 350 ve 550°C'de ısıtılma uygulanan filmlerin geçirgenlik ve yansıtma spektrumları Şekil 2'de gösterilmiştir.

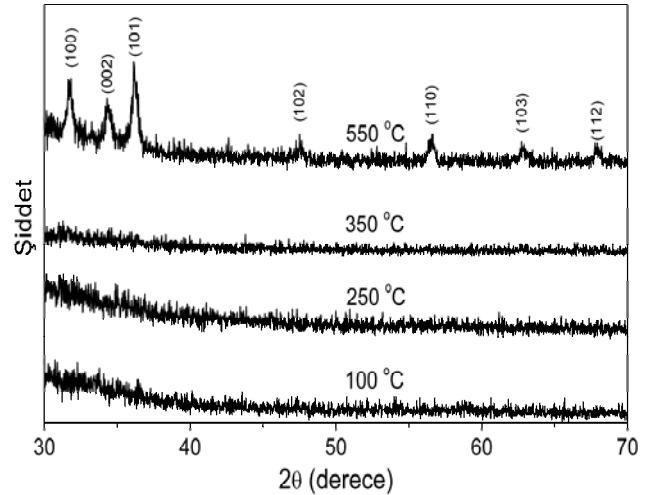


Şekil 2. Farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıtılma uygulanan filmlere ait geçirgenlik ve yansıtma spektrumları

Hazırlanan bütün filmlerin 400–1000 nm dalga boyu aralığında ~%85 civarında geçirgenliğe sahip olduğu görülmüştür. 100, 250, 350 ve 550°C'de ısıtılma uygulanan filmler 550 nm dalgaboyunda sırasıyla %88.4, %86, %87.1, %86.7 geçirgenliğe ve %10.5, %13.8, %12.7, %13.2 yansıtma sahiptir. Isıtılma sıcaklığının etkisi daha çok 300–400 nm dalgaboyu aralığında kendini göstermiştir. 550°C'de ısıtılma uygulanan filmin geçirgenliği 300 nm'den 335 nm dalgaboyuna gidildiğinde sırasıyla %30.7'den %50.3'e ve 365 nm'den 400 nm dalgaboyuna gidildiğinde ise %45.6'dan %79.7'ye düzenli bir şekilde artış göstermiştir. 335 nm'den 365 nm dalgaboyuna gidildiğinde ise geçirgenlikte azalma olduğu görülmüştür. Aynı şekilde 300 nm'den 335 nm dalgaboyuna gidildiğinde soğurma miktarı düzenli bir şekilde %56.2'den %34.4'e kadar düşmüştür. 340 nm

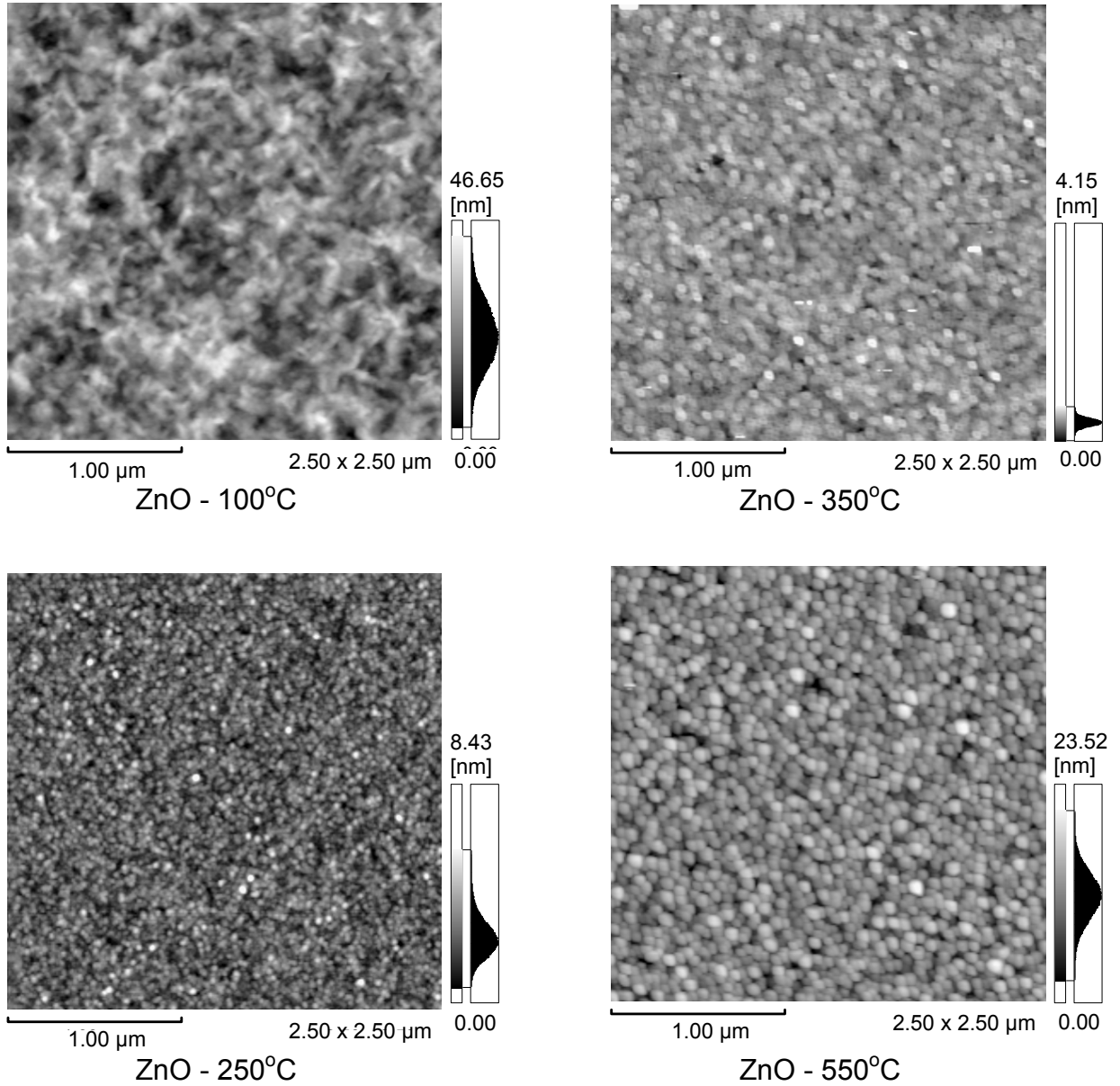
dalgaboyunda ise tekrar artarak %35.7'ye çıkmıştır. Bu dalgaboyundan sonra azalmaya devam eden soğurma miktarı ancak 365 nm dalgaboyunda %33.9 değeri ile 335 nm dalgaboyundaki değerinin altına düşmüştür. 350°C'de ısıtılma uygulanan filmlerde de soğurma bölgesinde az da olsa benzer bir durum görülmüştür. 335–365 nm dalgaboyları arasındaki bu farklı davranış yarıiletken malzemelerde görülen eksiton soğurulmasından kaynaklanmaktadır. ZnO yüksek eksiton bağlama enerjisine (60 meV) sahiptir. Bu yüksek eksiton bağlama enerjisi UV bölgesinde eksitonik emisyonu sebep olur (Zhao vd., 2002; Fukudome vd., 2003; Kuo vd., 2006).

Şekil 3'de farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıtılma uygulanan filmlerin XRD spektrumları görülmektedir. 100, 250 ve 350°C'de 1 saat ısıtılma uygulanan filmlerde kırınım pikleri görülmezken 550°C'de ısıtılma uygulanan filmde (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) düzlemlerinde literatüre uygun şekilde kırınım pikleri gözlenmiştir. Elde edilen ZnO filmler hexagonal wurtzite kristal örgüsüne sahiptir.



Şekil 3. Farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıtılma uygulanan ZnO ince filmlerin XRD spektrumları

Şekil 4'te 6 kat hazırlanan ve farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıtılma uygulanan ZnO filmlerinin AFM resimleri görülmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi ısıtılma sıcaklığının artması ile filmlerin yüzey morfolojisi oldukça değişmiştir. Bu değişiklik filmlerin geçirgenlik-yansıtma ve



Şekil 4. Farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıtma işlemi uygulanan ZnO filmlerinin AFM resimleri

XRD spektrumları ile de uyumludur. Filmlerin Rms değerleri 100, 250, 350 ve 550°C’de ısıtma sıcaklıkları için sırasıyla 7.5, 1.2, 0.5 ve 3.3 nm’dir. 100–350°C arasında ısıtma sıcaklığının artmasıyla Rms değerleri azalarak filmler daha pürüzsüz olmuş, 550°C’de ise Rms değeri bir miktar artarak 250 ve 350°C’ye göre daha pürüzlü hale gelmiştir. En pürüzsüz film yüzeyi 350°C’de elde edilmiştir.

Sonuçlar

Bu çalışmada sol-jel döndürerek kaplama yöntemiyle hazırlanan ZnO ince filmlere farklı sı-

caklıklarda ısıtma işlemi uygulayarak bu filmlerin geçirgenlik ve yansıtma gibi optik özellikleri ile yapısal özelliklerine ısıtma sıcaklığının etkisi incelenmiştir.

Bulunan sonuçlar şu şekilde sıralanabilir:

- Optik ölçüm sonuçlarından hazırlanan bütün filmlerin görünür bölgede %85 civarında geçirgenliğe sahip olduğu gözlemlenmiştir. Yakın-UV bölgesinde yarıiletken malzemelerde görülen eksitonik soğurma, uygulanan ısıtma sıcaklığının artmasıyla daha belirgin hale gelmiştir.

- Filmlerin Afm ölçümlerinden ısıtıl işlem sıcaklığının filmlerin yüzey morfolojisini de oldukça değiştirdiği ve ısıtıl işlem sıcaklığının artmasıyla filmlerin Rms değerlerinin 350°C'ye kadar azaldığı, sonra 550°C'de tekrar arttığı görülmüştür.
- 100, 250 ve 350°C'de ısıtıl işlem uygulanan filmlerin amorf, 550°C'de ısıtıl işlem uygulanan filmlerin ise hexagonal wurtzite kristal yapısında olduğu bulunmuştur.
- Bu çalışma ile ZnO ince filmlerin optik ve yapısal özellikleri üzerine ısıtıl işlem sıcaklığının önemli etkileri olduğu gösterilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma İTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP Proje No: 31360) tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Bole, M.P., Patil, D.S., (2008). Effect of annealing temperature on the optical constants of Zinc Oxide, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, In Press
- Fukudome, T., Kaminaka, A., Isshiki, H., Saito, R., Yugo, S. ve Kimura, T., (2003). Optical characterization of Er-implanted ZnO films formed by sol-gel method, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **206**, 287-290.
- Ghosh, R., Paul, G.K. ve Basak, D., (2005). Effect of thermal annealing treatment on structural, electrical and optical properties of transparent sol-gel ZnO thin films, *Materials Research Bulletin*, **40**, 1905-1914.

- Hu, W.S., Liu, Z.G., Sun, J., Guo, X.L., Yang, Z.J., Shi, L.J. ve Feng, D., (1996). Pulsed laser reactive ablation of (0001)-textured ZnO optical waveguiding films on α -SiO₂, *Materials Science Engineering B*, **40**, 165-169.
- Kuo, S. -Y., Chen, W. -C. ve Cheng, C. -P., (2006). Investigation of annealing-treatment on the optical and electrical properties of sol-gel-derived zinc oxide thin films, *Superlattices and Microstructures*, **39**, 162-170.
- Lee, J.H., Ko, K.H. ve Park, B.O., (2003). Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol-gel method, *Journal of Crystal Growth*, **247**, 119-125.
- Minami, T., Nanto, H. ve Takata, S., (1985). Highly conductive and transparent ZnO thin films prepared by r.f. magnetron sputtering in an applied external d.c. magnetic field, *Thin Solid Films*, **124**, 43-47.
- Musat, V., Teixeira, B., Fortunato, E., Monteiro, R.C.C., (2006). Effect of post-heat treatment on the electrical and optical properties of ZnO:Al thin films, *Thin Solid Films*, **502**, 219-222.
- Silva, R.F. ve Zaniquelli, M.E.D., (2004). Aluminium-doped zinc oxide films prepared by an inorganic sol-gel route, *Thin Solid Films*, **449**, 86-93.
- Trinchi, A., Li, Y.X., Wlodarski, W., Kaciulis, S., Pandolfi, L., Russo, S.P., Duplessis, J. ve Viticoli, S., (2003). Investigation of sol-gel prepared Ga-Zn oxide thin films for oxygen gas sensing, *Sensors and Actuators A*, **108**, 263-270.
- Zhao, D., Liu, Y., Shen, D., Lu, Y., Zhang, J. ve Fan, X., (2002). Structural and optical properties of Mg_xZn_{1-x}O thin films prepared by the sol-gel method, *Journal of Crystal Growth*, **234**, 427-430.